Über
den Gerbstoff der Theepflanze
und
das Fett des Samens der Kaffeefrucht.

Inaugural-Dissertation

zur

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexander-Universität Erlangen

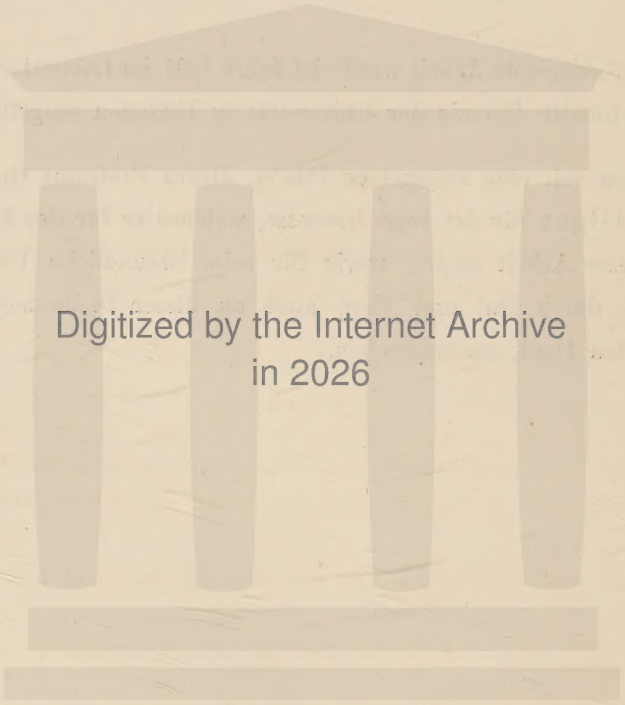
von

Friedrich Tretzel
aus Sulzbach i./Oberpfalz.

Sulzbach i./O. 1892.
Druck der J. E. v. Seidel'schen Buchdruckerei.

Die vorliegende Arbeit wurde im Jahre 1891 im Laboratorium für angewandte Chemie der Universität zu Erlangen ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Hofrat Dr. A. Hilger für das rege Interesse, welches er für den Fortgang dieser Arbeit zeigte, sowie für seine freundliche Unterstützung durch Rat und That, auch an dieser Stelle meinen ergebensten Dank auszusprechen.


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535711_0002

I.

Der Gerbstoff der Theepflanze.

Die in letzter Zeit mit Erfolg durchgeführten Studien in der Gruppe der Gerbstoffe gaben Veranlassung, auch den Gerbstoff der Theeblätter einer näheren Untersuchung zu unterziehen.

Zur Bestimmung des Gerbstoffes (Husemann Hilger[4]) hat Eder[5]) eine Methode beschrieben, wonach der wässerige Theeauszug mit Kupferacetat gefällt und aus dem entstandenen Kupferniederschlag die Gerbstoffmenge bestimmt wird, indem das Kupfer in Schwefelkupfer umgewandelt wird. (1 Teil Schwefelkupfer = 1.3061 Gerbstoff.)

Ebenda ist die Boheasäure C_7H_{10} erwähnt:

Rochleder[6]) hat in den Theeblättern und zwar in deren wässerigem Auszuge, durch Fällen mit Bleiacetat, eine Säure, neben Gerbsäure, angeblich isoliert, die amorph, gelb, an der Luft zerfliessend, wohl kaum als reine Substanz angesehen werden kann.

Stenhouse[7]) erhielt aus den wässerigen Abkochungen keine Gallussäure.

Es seien über die Darstellung der Gerbstoffe noch einige Angaben vorausgeschickt.

A. Grabowski[8]) bereitete sich die Gerbsäure durch fraktionierte Fällung der wässerigen Eichenabkochung mit Bleiacetat und erhielt sie aus den zuletzt fallenden Niederschlägen als gelbbraune amorphe Masse. Oser[9]) wählte zur Darstellung der Gerbsäure ebenfalls die Methode der fraktionierten Fällung von wässerigen Auszügen der Eichenrinde mit Bleizucker. Aus dem sich später absetzenden, heller gefärbten Bleiniederschlage, der nach

Oser's Beobachtung sich schon beim Auswaschen dunkler färbt, erhielt er die Gerbsäure als lichtgelbbraune, spröde Masse, die er durch Auflösen in Essigäther reinigte.

Johansen[10]) bereitete sich den „Eichengerbstoff“ ebenfalls durch fraktionierte Fällung der Eichenrindenabkochung mit Bleiacetat.

Er erhielt ihn als rotbraune, amorphe, glänzende, nach dem Zerreiben gelbbraune Masse.

C. Etti[1a] wählte wegen der Inkonstanz der Bleiverbindungen eine andere Methode, den Gerbstoff zu isolieren.

Die zerkleinerte Eichenrinde wurde mit verdünntem Weingeist ausgezogen und der rotgefärbte Auszug mit Essigäther ausgeschüttelt.

Diese Ausschüttelungen werden so lange fortgesetzt, als der Äther noch Gerbsäure aufnimmt.

Die Gerbsäure der Eichenrinde ist in verdünntem Weingeist leicht löslich, in Essigäther ebenfalls löslich, wenn auch schwerer, in Äthyläther unlöslich und in kaltem Wasser ebenfalls schwer löslich.

Derselbe[1b] wählte noch ein anderes Verfahren, die Gerbsäure darzustellen. Es stellte sich nämlich heraus, dass der weitaus grösste Teil der anhydridfreien, in reinem Zustande in Wasser beinahe unlöslichen Ketongerbsäuren in der Pflanze an eine Metallbase, wahrscheinlich an Magnesium gebunden vorhanden ist, welche Verbindung jedenfalls in Wasser sehr leicht löslich ist. Dadurch ist es möglich gemacht, mittelst Wasser aus den Pflanzen oder ihren Teilen die Gerbsäure vollständig auszuziehen und letztere nach der Konzentration des Auszuges durch Abdampfen auf dem Wasserbade, durch Zusatz von H Cl, als in Wasser unlöslichen Niederschlag zu gewinnen. Die niedergefallene, auf einem Filter gesammelte, von der H Cl durch Aussüssen mit Wasser vollständig befreite Rohgerbsäure kann dann durch Auflösen in indifferenten Flüssigkeiten, wie Weingeist von verschiedener Stärke, ätherhaltigem Weingeist etc. von Unreinigkeiten gänzlich befreit werden.

Darstellung des Gerbstoffes der Theeblätter.

Zunächst war es nun die Aufgabe, verschiedene Versuche anzustellen, den Gerbstoff des Thees zu isolieren. Dazu sollte der Thee durch Äther oder Petroleumäther möglichst entfärbt und entfettet werden.

In einem Soxhlet'schen Extraktionsapparat wurde der Versuch ausgeführt. Es zeigte sich, dass das Chlorophyll nicht genügend in Lösung geht, zudem noch, dass keine Gallussäure, kein Coffein, keine Cholesterinester gelöst waren, wohl aber Gerbstoff.

Wasser erwies sich als bestes Extraktionsmittel, da die Auszüge wenig gefärbt sind.

Etwa 1 kg grünen Thees wird gröblich gemahlen und mit heissem Wasser in einem Perkolator erschöpfend extrahiert.

In einer Probe des wässerigen Auszuges wurde der Gerbstoff mit Bleiacetatlösung gefällt und der Niederschlag gut ausgewaschen, mit einer konzentrierten Lösung von schwefelsaurem Natron gekocht und eingedampft. Eine Umsetzung hatte jedoch nicht stattgefunden, indem mit absolutem Alkohol aufgenommen, kein Gerbstoff gelöst war.

Ein weiterer Versuch bestand darin, die wässerigen Theeauszüge mit frisch gefälltem Bleihydroxyd, aus Bleiacetat und Kalilauge dargestellt, zu fällen. Der Niederschlag wurde durch Dekantieren mit Wasser gut ausgewaschen und mit verdünnter Schwefelsäure (1: 6) zersetzt. Die Gerbsäure ist in dem Filtrat enthalten. Diese Methode eignet sich desshalb nicht zur Isolierung, weil doch die Schwefelsäure nicht im Überschuss vorhanden sein darf, eine vollständige Zersetzung des gerbsauren Bleis aber dann schwer zu erraten ist.

Weiter stellte ich Zersetzung der Bleifällung dadurch her, dass in dieselbe unter Wasser Schwefelwasserstoff eingeleitet wird. Im Filtrat wurde die Gerbsäure durch Eindampfen erhalten und durch Lösen in Essigäther gereinigt.

Nach mancherlei Versuchen wurde folgende Methode als die zweckmässigste befunden.

Die wässerigen Theeauszüge werden auf dem Wasserbade konzentriert und dann mit Essigäther ausgeschüttelt, in der Weise, dass so viel Äthyläther zugesetzt wird, dass eine Abscheidung des Äthergemisches eintritt.

Letzteres wird dann abdestilliert und die Rückstände vereinigt. Soll das Äthergemisch neuerdings zum Ausschütteln benutzt werden, so muss dasselbe durch Schütteln mit Magnesiumoxyd von der während der Destillation entstandenen Essigsäure befreit werden.

Zur weiteren Reinigung des so erhaltenen Gerbstoffes habe ich denselben durch Schütteln mit kaltem destilliertem Wasser gelöst und durch Filtrieren von dem noch anhaftenden Chlorophyll getrennt.

Durch Eindampfen und Trocknen wird der Gerbstoff vollkommen ätherfrei als chokoladebraune Masse erhalten, die sich leicht zu Pulver verreiben lässt.

Der Gerbstoff des Thees ist in Wasser, Weingeist und Aceton löslich, ebenso in Äther, wenn auch schwerer, unlöslich in Chloroform. Er fällt Leimlösung und gibt mit Eisenchloridlösung die charakteristische tiefblaue Färbung. Eine Elementaranalyse des Gerbstoffes ergab im Durchschnitt folgende Resultate:

I. 0,185 angew. Gerbst. lieferten nach der Verbrennung 0,358 CO_2 und 0,062 H_2O.

Berechnung:

$$44\ (CO_2) : 12\ (C) = 0{,}358 : X$$
$$X = 0{,}09763\ C.$$

$$0{,}185\ (\text{angew. Gerbst.}) : 0{,}09763 = 100 : X$$
$$X = 52{,}77\%\ C.$$

$$18\ (H_2O) : 2\ (H) = 0{,}062 : X$$
$$X = 0{,}00688\ H$$

$$0{,}185 : 0{,}00688 = 100 : X$$
$$X = 3{,}72\%\ H.$$

II. 0,162 gr Gerbstoff lieferten:
0,315 gr CO_2 und 0,061 gr H_2O,

was einem Prozentgehalt von 4,17% H und 53,02% C entspricht.

Berechnet für Digallussäureanhydrid
52,17% C und 3,1% H.

Eine Arbeit von Hlasiwetz[3]) spricht sich über den Gerbstoff der Theepflanze folgendermassen aus:

Der Thee enthält nach Peligot[11]), Mulder[12]), Rochleder[6]), Hlasiwetz[3]) und G. Malin[13]) ausser den allgemein verbreiteten Pflanzenstoffen, dem Caffëin und dem Körper, dem er sein Aroma verdankt, vornehmlich Eichengerbsäure (Mulder) und Boheasäure (Rochleder).

Das Verfahren, diese Säuren zu trennen, besteht nach Rochleder darin, einen heissen Theeauszug zuerst mit neutralem essigsauren Blei und dann die von dem graubraunen Niederschlag (A) (Gerbsäure) abfiltrierte lichtgelbe Flüssigkeit mit basisch essigsaurem Blei (oder einer ammoniakalisch gemachten Bleizuckerlösung) zu fällen (B) (Boheasäure).

Beide wurden unter heissem Wasser mit H_2S zersetzt und die erhaltene, vom Schwefelblei abfiltrierte Flüssigkeit in ganz gelinder Wärme konzentriert. A war stark rotbraun gefärbt und gab beim Stehen einen schwarzbraunen harzigen Absatz, von dem abfiltriert wurde. Sie enthält reichlich Gerbsäure und bringt Leimlösung den bekannten Niederschlag hervor. Ein Teil der Flüssigkeit wurde mit Leim ausgefällt, der Niederschlag mit verdünnter H_2SO_4 eine Stunde lang gekocht und dann die Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterliess beim Abdestillieren einen bald krystallisierenden Rückstand.

Die Krystalle sorgfältig gereinigt erwiesen sich als Gallussäure. Man findet aber auch Gallussäure, wenn man A ohne weiteres mit Äther ausschüttelt.

Die Krystalle derselben waren noch mit Oxalsäure durchsetzt.

Eine genaue Trennung geschah durch Absättigen der Lösung mit Kalkwasser. Zu dem sich bläuenden Niederschlag einige Tropfen Essigsäure gesetzt, bewirkte Entfärbung und Lösung. Von dem oxalsauren Kalk wurde abfiltriert und das Filtrat wieder

mit Äther ausgezogen. Der Äther hinterliess die Gallussäure, die nach dem Entfärben mit Tierkohle analysiert wurde. Kocht man die mit Äther ausgeschüttelte Flüssigkeit A mit verdünnter H_2SO_4 und behandelt sie (nachdem man von einer kleinen Menge ausgeschiedener harziger Materie abfiltriert hat) noch einmal in derselben Weise mit Äther, so erhält man neue Mengen Gallussäure und Oxalsäure, diesmal aber noch vermischt mit Spuren eines dritten Körpers, der in Wasser fast unlöslich, flockig und von gelber Farbe ist und dadurch getrennt werden kann.

In grösserer Menge ist derselbe in dem Bleisalze B enthalten. Die mit H_2SO_4 behandelte, mit Äther ausgezogene Flüssigkeit A enthält nun vornehmlich noch Zucker. Die H_2SO_4 wurde mit kohlensaurem Baryt entfernt, das Filtrat mit Bleiessig versetzt, der Niederschlag abfiltriert, die Flüssigkeit mit H_2S entbleit und dann verdunstet. Es hinterbleibt ein honiggelber Sirup, der alle Zuckerreaktionen gibt.

Der in einem Theeabsud mit Bleizuckerlösung fallende Niederschlag verdankt also seine Entstehung im Wesentlichen der Gerbsäure, Gallussäure und Oxalsäure. Die aus der Zersetzung des gelben Bleiniederschlags B mit H_2S hervorgegangene Flüssigkeit wurde nun auch zunächst mit Äther mehrmals ausgezogen. Der Erfolg war derselbe wie bei der Flüssigkeit A. Der Äther hinterliess Gallussäure, Oxalsäure und Spuren jenes vorhin erwähnten gelben flockigen Körpers. Die Menge der ersteren beiden Säuren war nur noch beträchtlicher. Im ganzen erhielten wir nach diesem Verfahren aus 6 Pfund schwarzem Thee etwa 3 gr reine Gallussäure, die nicht als Gerbsäurebestandteil, sondern frei vorhanden war.

Nach dieser vorläufigen Behandlung mit Äther wurde nun B mit verdünnter Schwefelsäure eine Stunde lang gekocht und nach dem Auskühlen neuerdings mit Äther ausgeschüttelt.

Nunmehr hinterliess der ätherische Auszug einen gelben sirupösen, mit Krystallen durchsetzten Rückstand. Mit warmem Wasser zusammengebracht, scheiden sich reichlich citronengelbe Flocken aus, die leicht als dieselbe Substanz zu erkennen sind, welche A nur in sehr kleiner Menge lieferten. Sie lösten sich

in Wasser fast gar nicht und konnten auf einem Filter ausgewaschen werden. In der abgelaufenen Flüssigkeit fand sich wie früher etwas Gallussäure. Der gelbe Körper seines Teils liess sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisieren und bestand nach dieser Reinigung aus mikroskopischen Nädelchen. Er war nichts andres als Quercetin.

Reinbold[14]) fand, dass der Gerbstoff des Thees weder Zucker noch Gallussäure gibt. Er sagt: die ächten Glykoside sind fast sämtlich krystallisiert, wie der aus ihnen abscheidbare Zucker. Die Gerbsäuren sind alle amorph. Die Gerbsäuren spalten sich nicht alle so schnell wie die ächten Glykoside.

Vermutlich stammen die Gerbsäuren von Dextrin und den Gummiarten ab.

Acetylverbindung des Gerbstoffes.

C. Böttinger[2]) gibt folgendes Verfahren zur Darstellung einer Acetylverbindung des Gerbstoffes an:

Die wässerigen Auszüge werden zur Trockne eingedampft und direkt mit Essigsäureanhydrid behandelt, wobei der Farbstoff ungelöst bleibt, während Aceteichenholzgerbsäure in Lösung geht und durch Eintragen der Lösung in Wasser als hellgraues, schweres Pulver ausfällt. Die Acetylverbindung ist in Wasser, Äther und Alkohol unlöslich.

Nach diesem von Böttinger geschilderten Verfahren acetylierte ich ebenfalls den Theegerbstoff, nur mit dem Unterschiede, dass ich den oben erhaltenen reinen Gerbstoff und nicht direkt die eingedampften Auszüge acetylierte.

Die Acetylierung wurde in einem Kolben mit Rückflusskühler durch 6—8 stündiges Kochen im Paraffinbade bewerkstelligt. Durch Eingiessen in viel Wasser scheidet sich die Acetylverbindung als hellgelbe Masse ab, die mit Wasser digeriert und ausgewaschen wird, bis das ablaufende Wasser durchaus neutral reagiert. Die Elementaranalyse der Acetylverbindung des Gerbstoffes ergab:

I. 0,1015 angew. Acetylverbind. lieferte nach dem Verbrennen: 0,201 gr CO_2 und 0,04 gr H_2O, was 54,007% C und 4,37% H entspricht.

II. 0,192 angewandte Acetylverbindung:
0,384 gr CO_2 und 0,0795 gr H_2O oder 54,54% C und 4,60% H.

Berechnet für die Pentaacetylverbindung der Digallussäure = $C_{14}H_5$ ($C_2H_3O_5$) O_9: 54,13% C und 3,76% H.

Ferner wurde der Gehalt an Acetyl durch titrieren festgestellt, in der Weise, dass in einem Kolben eine abgewogene Menge der Acetylverbindung in konzentrierter Kalilauge gelöst, d. h. in freie Essigsäure zersetzt wird, die an Kalium gebunden, mit Phosphorsäure wieder freigemacht wird. Die Essigsäure wird dann einfach überdestilliert und durch 1/10 Normalkalilauge titriert.

Berechnung:

85,5 ccm 1/10 Normal — KOH wurden verbraucht

100 ccm 1/10 N. — KOH entsprechen = 0,6 gr CH_3 COOH

100: 0,6 = 85,5: X

X = 0,513 gr CH_3 COOH sind also in 85,5 ccm 1/10 N — KOH enthalten.

60 (CH_3 COOH): 43 (CH_3 CO) = 0,513: X
X = 0,36765 CH_3 CO.

0,9405 (angew. Acetylverb.): 0,36765 (CH_3 CO) = 100: X
X = 39,09% Acetylgehalt.

40,41% Acetyl enthält die Pentaacetylverbindung der Digallussäure.

Es ist somit festgesetzt, dass fünf Hydroxylgruppen in dem Gerbstoff des Thees vorhanden sind.

Zum weiteren Beweise der Konstitution des Theegerbstoffes wurde derselbe aus der Acetylverbindung folgenderart regeneriert:

5 gr der Acetylverbindung werden mit einer Lösung von kohlensaurem Natron, die 2,5 gr wasserfreies Na_2 CO_3 enthält, fünf Stunden auf dem Wasserbade gekocht.

Nach dem Erkalten wird die Gerbsäure wieder durch Ausschütteln mit Essigäther und Äther gewonnen.

Resultat der Analyse:

I. 0,116 gr Gerbstoff lieferten
0,2215 gr CO_2 und 0,044 gr H_2O
oder 52,076% C und 4,2% H.

II. 0,149 gr Gerbstoff:
0,2865 gr CO_2 und 0,054 gr H_2O
oder 52,43% C und 4,02% H.

Also ist das Resultat ebenfalls dem angewandten Gerbstoffe entsprechend.

Beziehungen des Gerbstoffes zu den Glykosiden.

Um nun die Beziehungen des Theegerbstoffes zu den Glykosiden zu erkennen, wurde ein Teil des Gerbstoffes mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) 4 bis 6 Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Es scheidet sich ein braunrotes Anhydrid ab, dem Hlasiwetz[3]) den Namen Phlobaphen gibt, welches so lang ausgewaschen wird, bis das ablaufende Wasser keine saure Reaktion mehr hervorbringt.

Dieses Phlobaphen getrocknet, löst sich in Alkohol und gibt mit Eisenchlorid-Lösung ebenfalls wie der Gerbstoff noch die tiefblaue Färbung.

Resultat der Analyse:

I. 0,154 gr angew. Anhydrid lieferte nach der Verbrennung
0,3045 gr CO_2 und 0,048 gr H_2O
oder 53,92% C und 3,46% H.

II. Aus 0,187 gr Anhydrid:
0,3725 gr CO_2 und 0,056 gr H_2O
oder 54,32% C und 3,32% H.

Berechnet auf Digallussäureanhydrid $= 2\,C_{14}H_{10}O_9 - H_2O$:
53,67% C und 2,87% H.

Das Filtrat vom Anhydrid wurde mit Äther ausgeschüttelt. Eine Probe davon gibt auf Zusatz von Eisenchlorid-Lösung eine tiefblaue Färbung, die schon auf Gallussäure deutet.

Die Ätherausschüttelung war etwas gefärbt, so dass auch nach Abdestillieren des Äthers eine rötlich braune Gallussäure zurückblieb.

Dass wirklich Gallussäure vorhanden, ergab die Reduktion der Silbersalze durch dieselbe. Auch konnte daraus durch Sublimation zwischen zwei Uhrgläser bei natürlich entsprechend mässiger Wärme Pyrogallussäure in weissen glänzenden Nadeln erhalten werden, aus deren Lösung Eisenchlorid die charakteristische rote Färbung hervorbrachte.

Der weisse amorphe Rückstand wurde mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung behandelt, indem ein Teil davon mit 2 Teilen salzsaurem Phenylhydrazin, 3 Teilen essigsaurem Natron und 20 Teilen Wasser $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden im Wasserbade erwärmt wird. Dextrose war jedoch nicht nachzuweisen, da keine Phenylglycosazon-Abscheidung eintrat. Mit Fehling'scher Lösung war ebenfalls erst nach langem Stehen eine Kupferreduktion bemerkbar, diese mag aber von noch anhaftenden Spuren Gallussäure, die auch Kupferlösung reduziert, herkommen.

Weiter wurde noch Phlobaphen auf die beschriebene Art mit H_2SO_4 behandelt und ebenfalls nicht die geringste Menge eines zuckerartigen Körpers erhalten.

Auf Grund der im obigen mitgeteilten Resultate können folgende Thatsachen festgestellt werden:

1. Der, wie oben erwähnt, aus dem Thee dargestellte Gerbstoff ist ein einheitlicher Körper. Es ist keine Berechtigung vorhanden, neben der Gallussäure eine zweite Säure (Boheasäure) anzunehmen.
2. Der Gerbstoff des Thees gibt eine Pentacetylverbindung, aus welcher der ursprüngliche Gerbstoff wieder regeneriert werden kann.
3. Bei der längeren Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf den Gerbstoff bildet sich Gallussäure und ein Phlobaphen (Anhydrid), dagegen kein Zucker.
4. Der Theegerbstoff ist als ein Digallussäureanhydrid aufzufassen und besitzt keinen Glykosidcharakter.

Litteratur-Verzeichnis.

1) C. Etti:
   a) Monatshefte für Chemie I. 1880.
   b) Monatshefte für Chemie X. 1889.

2) C. Böttinger: Berliner Berichte 17, 1503.
   Liebigs Annalen der Chemie 246; 238; 244; 143 und 142.

3) Hlasiwetz: Annalen der Chemie und Pharmie 142.

4) Husemann-Hilger: Pflanzenstoffe II.

5) I. Eder: B. B. 12, 1352.

6) Rochleder: Annal. Chem. Pharm. 63, 202.

7) Stenhouse: Annalen 45, 16.
   Dinglers polytechnisches Journal 165, 150.

8) A. Grabowsky: Annalen 145, 1.

9) I. Oser: B. B. 9 und 14.

10) Johansen: Monatsheft Chem. I. 1880.

11) Peligot: Annal. Chem. Pharm. 143.

12) Mulder: Zeitschr. annal. Chem. 12, 107.

13) G. Malin: Zeitschrift für Chemie 1867, 271.

14) A. Rembold: Annalen der Chem. Pharm. 143.

II.

Das Fett des Samens der Kaffeefrucht.

Die sogenannte Kaffeebohne ist der Same von Coffea arabica, der grösstenteils aus dem Endosperm besteht und einen kleinen Embryo enthält. Die dünne innere Samenhaut besteht aus inhaltsleeren, vollkommen zusammengefallenen und in ihren Conturen nicht nachweisbaren Parenchymzellen, zwischen welchen sich langgestreckte, faserförmige Sklerenchymelemente befinden, die durch schräg auf die Längsachse der Zellen verlaufende Spaltentüpfel ausgezeichnet sind. Der Zellinhalt, ein farbloser Klumpen, löst sich zum Teil in Wasser, Öltröpfchen und eine feinkörnige Substanz bleiben zurück. Die Wände bestehen aus nahezu reiner Cellulose.

Um das Kaffeefett zu erhalten, wurde eine Sorte Ceylon-Kaffee im grünen Zustande möglichst zerkleinert, damit dieser, da auch kleine Teilchen des Kaffees sehr hart sind, von dem Lösungsmittel gleichmässig durchdrungen werde.

Es wurde Petroleumäther als Lösungsmittel angewandt, wobei in einem entsprechenden grösseren Apparat eine kontinuierliche Extraktion hergestellt war.

Von dem so erhaltenen Fettauszug wurde der Petroleumäther zum grössten Teil abdestilliert, das Fett aber noch in einer Schale auf dem Wasserbade einige Zeit erhitzt, bis es vom Petroleumäther vollkommen befreit war, sodann in den Exsiccator gebracht. Das Kaffeefett wurde als klares flüssiges Fett von gelber Farbe erhalten.

Prüfung auf freie Fettsäuren.

Eine abgewogene Menge Fettes wurde in einer Mischung von Alkohol und Äther gelöst und direkt mit $^1/_{100}$ Normal-Kalilauge titriert. Als Indikator diente Phenolphtalëin.

Von zwei Durchschnittsbestimmungen brauchten
0,223 gr Fett 5,9 ccm $^1/_{100}$ Normal-Kali-Lösung und
0,355 gr Fett 9,35 ccm KOH.

Daraus ist nun ersichtlich, dass im Kaffeefett freie Fettsäuren vorhanden sind.

Bestimmung der festen Fettsäuren.

Das aus dem Petroleumäther-Auszug gewonnene Kaffeefett wurde nun mit 5% alkoholischer Natronlauge verseift, d. h. bis eine Probe sich in Wasser ohne Trübung löste.

Die so erhaltene Seife wurde zur Trockne eingedampft und in verdünntem Alkohol gelöst.

Mit einer ebenfalls verdünnten alkoholischen Bleiacetatlösung wurde die Seifenlösung gefällt, d. h. die Umsetzung in fettsaures Blei bewerkstelligt. Darnach wurde das fettsaure Blei auf einem Leinwandkolatorium mit verdünntem Weingeist noch etwas ausgewäschen und gelinde ausgepresst.

Nach dem Trocknen der so entstandenen Bleiverbindung musste dieselbe in einer Patrone aus ungeleimten Papier in einem Soxhlet'schen Extraktionsapparat mit Äther vom ölsauren Blei zum grössten Teil befreit werden.

Als die Ölsäure, wie noch später angegeben, entfernt war, wurde das rückständige fettsaure Blei in einen Kolben gebracht, mit Wasser überschichtet und auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis die Bleiverbindung ruhig schmolz, so dass sie sich durch Schütteln in dem Wasser gleichmässig verteilen liess. Nach Zusatz von noch mehr heissem Wasser wurde das Blei durch eine nicht allzusehr verdünnte Schwefelsäure gefällt, wodurch sich die freien Fettsäuren abschieden. In einem Scheidetrichter konnten die Fettsäuren mit Äther leicht ausgeschüttelt und aus der Ätherlösung wieder durch Schütteln mit Wasser die überschüssige Schwefelsäure entfernt werden.

Die ätherische Fettlösung wurde nach dem Filtrieren in einem Kolben eingedampft, mit Alkohol in der Wärme aufgenommen und zur Krystallisation bei Seite gestellt. Eine rein weisse Fett-

säure krystallisierte heraus und wurde in alkoholischer Lösung, ebenso wie die noch vorhandene alkoholische Fettsäure-Lösung durch fraktionierte Fällung mittelst alkoholischer Baryumacetatlösung weiter untersucht.

Das Trocknen der Niederschläge, die mit Wasser ausgewaschen waren, geschah bei 40—50° C.

Die Barytverbindungen wurden wiederholt zersetzt und wieder gefällt, bis eben ein scharfer Schmelzpunkt erreicht war.

Der Prozentgehalt der Barytfällungen, auf Ba berechnet, wurde dann weiter ermittelt, indem eine bestimmte Menge in einem Platintiegel verkohlt und der entstandene kohlensaure Baryt mit wenigen Tropfen Salzsäure und Wasser aufgenommen wurde. Durch Schwefelsäure wurde der Baryt als schwefelsaurer Baryt erhalten und nach dem Glühen gewogen.

Im folgenden sind die erhaltenen Zahlen verzeichnet:

0,046 gr fettsaurer Baryt wurde als 0,015 schwefelsaurer Baryt gefunden.

Berechnung:

$$233\ (Ba\,SO_4) : 137\ (Ba) = 0{,}015\ (\text{gef. } Ba\,SO_4) : X$$

$$X = 0{,}0088197\ Ba$$

dann:

$$0{,}046\ (\text{angew. fetts. Ba}) : 0{,}0088197\ (\text{gef. Ba}) = 100 : X$$

$$X = 19{,}173\%\ Ba.$$

Ferner wurde noch einmal

19,16% Ba gefunden.

Diese Zahlen stehen also den im Molekül stearinsaurem Baryt enthaltenen 19,48% Baryt ziemlich nahe. Ausserdem wurden noch in 0,1265 gr fettsauren Baryts 21,14% Baryum und in 0,231 fettsauren Baryts 21,15% Ba gefunden.

Mit den im Molekül palmitnisauren Baryts enthaltenen 21,17% Baryt stimmen auch diese Prozentgehalte überein.

Ebenso stimmten die Schmelzpunkte mit den gewünschten überein.

Hiermit war also mit Sicherheit die Anwesenheit der Stearinsäure und der Palmitnisäure festgestellt.

Bestimmung der ungesättigten Säuren.

Es wurde schon bei der Feststellung der festen Fettsäuren erwähnt, dass aus der erhaltenen Bleiverbindung die Säuren der ungesättigten Reihe durch Extraktion mit Äther im Soxhlet erhalten wurden, dies gelang auch vollständig.

Wenn durch diese Extraktionen in der Wärme der Ätherauszug trübe war, so war dies wohl durch den Wassergehalt des Äthers und dadurch, dass sich etwas Seife gelösst hatte, bedingt.

Nach einigen Tagen, während dessen die anderen Bestimmungen ausgeführt wurden, klärte sich die Lösung vollständig und konnte von der geringen Ausscheidung abfiltriert werden.

Von dieser klaren Ätherlösung wurde auf dem Wasserbade der Äther abgedampft und aus dem so zurückgebliebenen ölsauren Blei, in wenig Wasser verteilt, durch Schwefelsäure die Fettsäure befreit, welche durch Ausschütteln mit Äther, wie auch die festen Fettsäuren, erhalten wurde.

Schon nach dem erhaltenen fast farblosen Öle konnte auf Ölsäure geschlossen werden, dennoch wurden Barytbestimmungen angestellt, welche die ausgesprochene Vermutung nur bestärkten.

Eine Probe der Ölsäure gab mit Bleiacetat nur eine geringe, fast gar keine Fällung.

Eine solche konnte aber dadurch veranlasst werden, dass zu der Lösung der Ölsäure in Alkohol wenig Ammoniakflüssigkeit zugesetzt und dann mit Chlorbaryum die Ölsäure gefällt wurde. Der Niederschlag wurde ebenso, wie oben schon angegeben, mit Wasser ausgewaschen.

Getrocknet müssen die Ölsäure-Fällungen im Exsiccator werden, da solche bei höheren Temperaturen leicht schmelzen.

Der erhaltene, ölsaure Baryt war blendend weiss und wurde auch als schwefelsaurer Baryt bestimmt.

Aus 0, 1435 gr ölsauren Baryts waren 19,41% Ba und aus 0,0945 gr ölsauren Baryts 19,35% Ba erhalten worden, die mit den im Molekül ölsauren Baryt enthaltenen 19,59% Ba also gut übereinstimmen.

Zur weiteren Feststellung der Ölsäure wurde eine Kalischmelze gemacht, wodurch die Ölsäure in Palmitnisäure und Essigsäure gespalten wird, welche wieder mit Arsentrioxyd im Reagierrohr erhitzt, den charakteristischen Geruch nach Kakodyloxyd zeigte.

Mit Bestimmtheit war somit Ölsäure nachgewiesen und das Fett im Kaffeesamen als ein Glycerinester der Ölsäure, Palmitnisäure und Stearinsäure erkannt, dem freie Ölsäure beigemengt ist und zwar nach den oben erhaltenen Resultaten ausgerechnet 7,46% Ölsäure.

Das Kaffeefett ist ferner frei von Cholesterin-Alkoholen oder sonstigen Beimengungen, was dadurch festgestellt wurde, dass durch Extrahieren der früher erhaltenen Natronseife mit Petroleumäther letzterer nichts aufnahm.